## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-038368

(43)Date of publication of application: 07.02.1990

(51)Int.CI.

CO4B 35/58

(21)Application number: 63-186816

(71)Applicant:

**TOSHIBA CORP** 

(22)Date of filing:

28.07.1988

(72)Inventor:

KASORI MITSUO

SATO YOSHIKO UENO FUMIO

TSUGE AKIHIKO

## (54) PRODUCTION OF SINTERED MATERIAL OF ALUMINUM NITRIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a sintered material of AIN having denseness and high thermal conductivity at low sintering temperature in a short time by blending AIN as a main component with AIF3 and a compound metallic compound and burning. CONSTITUTION: AIN powder (preferably one having 0.1–2.5) m average particle diameter and 0.1–3wt.% oxygen content) as a main component is blended with (A) AIF3 and (B) 0.1–20wt.%, preferably 0.2–15wt.% calculated as cation of an additive comprising at least one selected from (b1) alkaline earth element compound, (b2) rare earth element compound, (b3) alkaline earth element—rare earth element compound, (b4) alkaline earth element compound—aluminum compound as an essential component, ground, incorporated, molded and then burnt at 1,400–1,850° C to give a sintered material of aluminum nitride.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## 19日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

# ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-38368

(5) Int. Cl. 5

識別記号 广内整理番号

❸公開 平成2年(1990)2月7日

C 04 B 35/58

104 D 7412-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

**図発明の名称** 窒化アルミニウム焼結体の製造方法

②特. 願 昭63-186816

②出 願 昭63(1988) 7月28日

@発 明 加曾利 光·男 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合 者 研究所内 明 佐 佳 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合 四発 者 藤 子 研究所内 明 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合 個発 者  $\perp$ 野 文 雄 研究所内 明 植 彦 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合 @発 者 柘 章 研究所内 仍出 頭 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 人

個代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

窒化アルミニウム焼精体の製造方法

2. 特許請求の範囲

窒化アルミニウムを主成分とし、これに (A)フッ化アルミニウムと、

(B) アルカリ土類元素化合物、希土類元素化合物、アルカリ土類元素希土類元素化合物、アルカリ土類元素である。 第二章 大型元素アルミニウム酸化物、希土類元素でルミニウム酸化物及びアルカリ土類元素希土類元素アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1 種と

を必須成分とする添加物を陽イオン種の元素換算で0.1~20重量%加えて焼結することを特徴とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、窒化アルミニウム焼結体の製造方法に関する。

(従来の技術)

変化アルミニウム(A 』 N)は常温から高温まで高強度性を保持し、かつ溶融金属に濡れず、更に電気絶縁性が高く、高熱伝導性である等、多くの優れた特性を有することから新素材として注目されている。特に、近年、A』 N 焼結体の半切体基板への応用研究が盛んに行われ、量強可能なA』 N 焼結体の熱伝導率は数年前までは40~60 W/m・kであったものが、特殊な焼結方法の採用により~200 W/m・kまで改良されるに到っている。

このようなAIN焼結体の高熱伝導率化は、高 をAIN原料、特に酸素含有量の少ないAINの の量を対象ではない。 のではない。 の

ち、酸染含有量の多いALN粉末を原料して得ら れた焼結体は熱伝導率が低いものの、焼結性に侵 れ、級密化が可能となる。

半導体実装基板への応用を考える時、現在広く 使用されているアルミナ基板との代替が考えられ るが、上述した状況では徹底的な低コスト化が必 要であり、焼結温度の上昇、長時間化は製造コス トの増加となり、好ましくないものである。

ところで、AIN焼結体をホットプレス以外の 方法で得ようとする場合、焼結体の級密化及び AIN原料粉末の不純物酸素のAIN粒内への固 溶を防止するためには、従来より焼結助剤として 希土類元素酸化物、アルカリ土類元素酸化物等を 添加することが行われている(特開昭60-127267 号、特開昭 61-10071号、特開昭 60-71575号等)。 これらの焼結助剤はAIN原料粉末の不純物酸素 と 反 応 し 、 液 相 を 生 成 し て 焼 結 体 の 級 密 化 を 達 成 すると共に、この不純物酸素を粒界相として固定 (酸素トラップ)し、高熱伝導率化を達成すると 考えられている。

分とする添加物を脳イオン種の元素換算で0.1 ~ 20重量%加えて焼結することを特徴とする窒化ア ルミニウム焼結体の製造方法である。

上記AINとしては、酸素が0.1~3 重量%含 み、遠心沈降法による平均粒径が0.1 ~2.5 μ m のものを用いることが望ましい。

上記添加物としては、次のような形態のものを 挙げることができる。

① . 上記(A)成分及び(B)成分のみからな る添加物。

② 上記(A)成分、(B)成分及び選移金属 化合物からなる添加物。

③. 上記 ( A ) 成分、 ( B ) 成分及びアルミニ ウム酸化物からなる添加物。

④. 上記(A)成分、(B)成分、選移金属化

上記(B)成分中のアルカリ土類元素化合物と しては、例えばMg、Ca、Sr、Baの酸化物、 フッ化物、窒化物又は炭化物を挙げることができ、 特にCa、Srの化合物が好ましい。

このように焼結助剤をAIN粉末原料に添加す ることにより確かにAIN焼結体の級密化、高熱 伝 導 串 化 を 達 成 す る こ と が 可 能 と な る が 、 上 記 焼 粘 助 剤 で は い ず れ も 1700~ 1900℃ の 髙 温 で 、 長 時 間の焼粘が必要であるため、AIN焼結体の低コ ストの障害となっていた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、上記従来の課題を解決するために なされたもので、高熱伝導性を損うことなく焼結 温度の低下、焼結時間の短縮化を達成したAQN 焼結体の製造方法を提供しようとするものである。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明は、窒化アルミニウムを主成分とし、 これに (A) フッ 化アルミニウムと、 (B) アル カリ土類元素化合物、希土類元素化合物、アルカ リ土類元素希土類元素化合物、アルカリ土類元素 ア ル ミ ニ ウ ム 化 合 物 、 希 土 類 元 衆 ア ル ミ ニ ゥ ム 化 合物及びアルカリ土類元素希土類元素アルミニゥ ム化合物から遊ばれる少なくとも1種とを必須成

上記(B)成分中の希土類元素化合物としては、 例えばSc、Y、La、Ce、Sa、Eu、Tn、 Tb Dy Nd Gd Pr Ho Er Yb の 酸 化 物 、 フ ッ 化 物 、 窒 化 物 又 は 炭 化 物 を 挙 げることができ、特にY、La、Ceの化合物が

上記(B)成分中のアルカリ土類元素希土類元 素化合物としては、例えばアルカリ土類元素を R、希土類元素をLnとした時、R-Ln-O、 R-Ln-F, R-Ln-C, R-Ln-Nで 表わされる化合物を挙げることができ、特に R L n 4 O 7 、 R L n 2 O 4 、 R L n 4 F 14 が 望 ましい。

上記(B)成分中のアルカリ土類元素アルミニ ウム化合物としては、例えばアルカリ土類元素を 合物及びアルミニウム酸化物からなる添加物。 Rとした時、R2AQ2O5、RAQ2O4、 R 1 2 A & 14 O 33、 R 3 A & 2 O 6 で表わされる酸 化物等を挙げることができる。

> 上記(B)成分中の希土類元素アルミニウム 化合物としては、例えば希土類元衆をLnと

した時、Ln3 Al5 O12、Ln AlO3、 Ln4 Al2 O9 で表わされる酸化物等を挙げる ことができる。

上記(B)成分中のアルカリ土類元素希土類元素アルミニウム化合物としては、アルカリ土類元衆をR、希土類元衆をLnとした時、R-Ln-Al-O系の複合酸化物で表わされるものであり、特にRLnAlO4、RLnAl3O7が望ましい。

上記添加物中に含まれる選移金属化合物としては、例えばTi、Zr、Hf、Ni、Cr、Mn、Fe、Co、Vの酸化物、フッ化物、窒化物又は 炭化物を挙げることができ、特にTi、Zr、
Hfの化合物が好ましい。

上記添加物中に含まれるアルミニウム酸化物としては、例えばα-Al2O3、γ-Al2O3を挙げることができる。

上記添加物のAQN粉末に対する量は、陽イオン換算で0.1~20重量%、より好ましくは0.2~15重量%の範囲することが望ましい。この理由は、

である。

上記各添加物は、遊心沈降法による平均粒径が
0.3~2.0 μmの粉末又は液相として A Q N原料
粉末に加えることが望ましい。液相として加える
例としては、陽イオン種元素の硝酸塩をアルコー
ルに溶解して A Q N原料粉末に加える方法、又は
同陽イオン種元素のアルコキシドを A Q N原料粉末に加えた後、加水分解させる方法等を採用し得る。

次に、本発明の製造方法をより具体的に説明する。

まず、AIN粉末に添加物を加え、ボールミル等を用いて粉砕、混合して原料を調製する。但合は肝焼結の場合は前記ボールミル等で粉砕、混合した更にバインダを加え、混練、造粒を行なって原料を副製する。つづいて、水準の手段になり成形を金型、静水圧又はシート成形等の手段により成形した後、成形体をN2が完成形体をN2がで、成形体を認め、窒化硼素又は窒化アルミニウムからなる容器

添加物の量を0.1 重量%未満にすると焼結体の特 性 改 善 の 効 果 が 充 分 で は な く 、 一 方 そ の 量 が 20重 量%をを越えると熱伝導率、高温強度等の特性劣 化が無視できなくなる恐れがあるからである。ま た、添加物中のフッ化アルミニウムの登は0.05~ 5 重量%とするこが望ましく、0.05重量%未満に すると特性改善効果を充分に達成し難く、かとい って5 重量%を越えると焼精体中に気泡が残留す る場合があり、緻密な焼結体が得難くなるからで ある。更に、添加物中に選移金属化合物及びアル ミ ニ ウ ム 酸 化 物 を 含 ま せ る 場 合 、 各 成 分 は 夫 々 0.01~3 重量%添加することが望ましい。この理 由は、選移金属化合物の添加量を0.01重量%未満 にすると焼結体の高強度化や着色化を充分に達成 できず、かといって3 重量%を越えると焼結体の 熱伝導率を低下させる恐れがあるからである。ア ル ミ ニ ウ ム 酸 化 物 の 添 加 量 を 0 . 0 1 重 量 % 未 満 に す ると該酸化物の添加効果である焼結性の向上化を 充分に達成できず、かといって3 重量%を越える と 焼 結 体 の 熱 伝 導 率 を 低 下 さ せ る 恐 れ が あ る か ら

にセットし、N2 ガス雰囲気中にて1400~1850℃で常圧焼結を行なう。一方、ホットプレス焼結の場合は前記ボールミルで粉砕、混合して調製した原料を1400~1800℃の温度でホットプレスを行なう。

(作用)

本発明によれば、窒化アルミニウムを主成分とし、これに(A)フッ化アルミニウムと、(B)アルカリ土類元素が土類元素化合物、不力リ土類元素が土類元素が上類元素でいた。ない、変アルシニウム化合物、が土類元素が上類元素が上が、ないのではないが、ないようなメカニズムによるものと推定される。

即ち、添加物の主要成分であるフッ化アルミニ

ウム(AIF3)による反応促進効果が挙げられ る。AVF3は、通常の雰囲気下では融点を持た ず、加熱すれは分解しないで昇華する。そして、 蒸気圧は1300℃付近で1気圧に達する。 A Ø N 原 料粉末の焼結に際しては、AIN原料粉末中に不 可避的に混入する不純物酸素と添加物との反応に より液相を生成し、液相焼結により緻密化が進行 するものと考えられる。AQF3は、この反応を より低温、短時間で進行させる効果があるものと 考えられる。例えば、添加物としてY203を A Q N 原料に加えた系を考えると、焼精後の粒界 付近にはY-A0-0系の複合酸化物が生成して おり、これらの生成物が焼結温度で液相となる。 この場合、生成相がVaAVsО」2とするとそ の 液 相 温 度 は 1760℃ と 考 え ら れ て お り 、 級 密 な A O N 焼 結体を得るためにはこれ以上の温度(約 1800℃)で焼結する必要がある。これは、一見 Y 2 O 3 と A Q 2 O 3 の 二 成 分 系 の 反 広 と 類 似 し ており、事実、酸素を含むAQN原料粉末を非 酸 化 性 雰 囲 気 で 加 熱 し て も 1300℃ 付 近 か ら α -

(発明の実施例)

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。 実施例 1

まず、不純物酸素を0.7 重量%含有し、平均粒径が1.2 μmのA l N粉末に添加物として平均粒径1.0 μmのY 2 O 3 3 重量% (Y換算; 2.36重量%)及び平均粒径1.3 μmのA l F 3 0.3 重量% (A l 換算; 0.094 重量%)を加え、ボールミルを用いて解砕、混合して原料を調製した。つづ

A I 2 O 3 の生成が確認される。

本発明者らは、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とA<sub>1</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を 3 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5 A<sub>1</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>又は2 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・ A<sub>1</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの定比組成となるように混合し、 空気中で1500℃まで加熱すると、定比組成物の他 に未反応のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とA<sub>1</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在する が、A<sub>1</sub>F<sub>3</sub>を微量(例えば0.5 重量%程度)加 えると、同一条件下で全て定比組成物に変換され ており、未反応物は残っていないことを確認した。

また、添加物のもう一つの(B)成分であるアルカリ土類元素化合物、希土類元素化合物等は従来の技術で説明したように焼結性を向上してAIN焼結体の緻密化及び高熱伝導率化に寄与するものである。

更に、前述した選移金属化合物を含む②、④の添加物を使用することによってA Q N 焼結体の高強度化及び着色化を達成できる。即ち、遷移金属化合物を含む系の添加物はA Q N 原料の焼結及び粒成長を阻害することなく焼結体内に均一に分布し、ピンニング効果による焼結体の強度増加を達

いて、この原料にアクリル系バインダを7 重量%添加して造粒した後、500 kg/ddの圧力でプレス成形して50cm×50cm×8 cmの寸法の圧粉体とした。ひきつづき、この圧粉体を窒素ガス雰囲気で700でまで加熱してアクリル系バインダを除去した。次いで、この圧粉体をカーボン製容器中にセットし、窒素ガス雰囲気下にて1700でで30分間常圧焼結してAIN焼結体を製造した。

**実施例 2~11、比較例 1~ 3** 

原料として後掲する第1表に示すAQ N粉末、添加物である混合粉末からなるものを用いた以外、実施例1と同様な方法により13種のAQ N焼結体を製造した。但し、CaOはCaCOョを重量換算して添加し、平均粒径はn-プタノールを分散蝶とした時の遠心沈降径を示す。

しかして、本実施例 1~11及び比較例 1~ 3で得られた各AQN焼結体の密度を測定した。また、各AQN焼結体を研削して直径10㎞、厚さ2.5 ㎞の円板を作製し、これらを試験片としてレーザッラッシュ法によって熱伝導率を測定した。なお、

測定に際しての温度は21℃±2℃とした。これらの結果を後掲する第1表に示す。

後掲する第1表から明らかなように本実施例 1~11のA 2 N焼結体は、比較例 1~ 3のA 2 N焼結体は、比較例 1~ 3のA 2 N焼結体に比べて緻密性及び熱伝導率のいずれの特性についても優れていることがわかる。

#### 実施例12

まず、不純物酸素を0.9 重量%含有し、平均粒径が1.5 μmのAQN粉末に添加物として平均粒径0.8 μmのCaCO3をCaO换算で1.0 重量% (Ca换算: 0.714 重量%)及び平均粒径1.3 μmのAQF3 0.5 重量% (AQ换算; 0.161 重量%)を加え、ボールミルを用いて解砕、混合しての原料を調製した。つづいて、この原料にアクルルスがイングを7 重量%添加して30cm×30cm×500 度力でプレス成形して30cm×30cm×6 cmの寸法の圧粉体とした。ひきつづき、圧粉体を窒素ガス雰囲気で700 でまで加熱してアクル系バイングを除去した。次いで、コの圧粉体を不少数容器中にセットし、窒素ガス雰囲気で700 でまで加熱してアクルスがスティン数容器中にセットし、窒素ガス雰囲気で700 でまたの圧粉体を下

原料として後掲する第3表に示すADN粉末、添加物である混合粉末からなるものを用い、これらを同第3表に示す条件で焼結した以外、実施例した同様な方法により11種のADN焼結体を製造した。但し、CaOはCaCOョを重量換算して添加し、平均粒径はn-ブタノールを分散媒とした時の遊心沈降径を示す。

しかして、本実施例13~21及び比較例 5、 8の A l N 売結体について実施例 1と同様に方法により密及び室温での熱伝導率を測定した。また、各 A l N 焼結体を研削して幅 4 ㎜、厚さ3 ㎜、長さ40㎜の各棒を夫々6 本作製し、これらを抗折強度の1、支点問距離 20㎜、クロスへッド速度 0.5 ㎜/ ain の条件で3点曲げ強度 へっド速度 0.5 ㎜/ ain の条件で3点曲が強度を測定した。更に、各 A l N 焼結体の色を観察した。これらの結果を後掲する第3表に併記した。

後掲する第3表から明らかなように、本実施例 13~21のAIN焼結体は比較例 5、 6の焼結体に 比べて密度、熱伝導率及び3点曲げ強度のいずれ て 1600 でで夫々 10分間、30分間、60分間、180 分間、300 分間及び 720 分間常圧焼結して 6 種のA 2 N 焼結体を製造した。

### 比較例 4

まず、不純物酸素を 0.9 重量% 含有し、平均粒径が 1.5 μmの A Q N 粉末に添加物として平均粒径 0.8 μmの C a C O 3 を C a O 換算で 1.0 重量%を加え、ボールミルを用いて解砕、混合して原料を調製した。つづいて、この原料を用いて実施例 12と同様な方法により常圧焼結して 6 種のA Q N 焼結体を製造した。

しかして、本実施例12及び比較例 4で得られた各A Q N 焼結体について密度及び窒温での熱伝導率を測定した。これらの結果を後掲する第2表に示す。

後掲する第2表から明らかなように本実施例12では60分間という短時間の焼結においても高密度で高熱伝導率のAIN焼結体を得ることができることがわかる。

も使れていることがわかる。

## [発明の効果]

以上詳述した如く、本発明によれば高熱伝導性を損うことなく、焼結温度の低下、焼結時間の短縮化を達成でき、ひいては緻密かつ高熱伝導率を有する回路基板等に好適なAIN焼結体を高歩密りでかつ低コストで製造し得る方法を提供できる。

第 1 表

|      | A』N粉末     |                |          | 添 加 物  |          |               |                 |
|------|-----------|----------------|----------|--|----------|---------------|-----------------|
|      | 平均粒径 (μπ) | 酸素含有量<br>(重量%) | 配合量(重量%) | 添加物組成 (重量比)  | 配合量(重量%) | 密度<br>(g/cnt) | 熱伝導率<br>(V/m・k) |
| 実施例1 | 1.2       | 0.7            | 96.7     | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :AQF <sub>3</sub> -3:0.3         | 3.3      | 3.30          | 191             |
| 2    | "         | "              | "        | CaYAQO4:AQF3-3:0.3   | "        | 3.29          | 186             |
| 3    | 1.8       | 0.3            | 97.8     | CeO <sub>2</sub> : AQF <sub>3</sub> = 2:02                     | 2.2      | "             | 215             |
| 4    | "         | "              | 98.8     | YP3:AQP3-1:0.2   | 1.2      | 3.28          | 209             |
| 5    | "         | "              | 99.6     | YF3:AQF3-0.2:0.2   | 0.4      | 3.26          | 135             |
| 6    | 1.3       | 2.9            | 79.0     | La <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub> : AQF <sub>3</sub> = 20:1       | 21.0     | 3.65          | 103             |
| 7    | "         | "              | "        | Nd 203: AQF3 - 20:1  | "        | 3.58          | 102             |
| 8    | 2.5       | 0.1            | 97.8     | YF3:CaYAQO4:AQF3:7-AQ2O3-1:0.5:0.2:0.5                         | 2.2      | 3.29          | 213             |
| 9    | 1.2       | 0.7            | 98.7     | CaO: AQF3-1:0.3  | 1.3      | 3.26          | 165             |
| 10   | "         | "              | 95.7     | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaO: AQF <sub>3</sub> = 3:1:0.3 | 4.3      | 3.29          | 185             |
| 11   | "         | "              | 96.7     | CaY <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :AQF <sub>3</sub> =3:0.3       | 3.3      | "             | 187             |
| 比較例1 | 1.2       | 0.7            | 97.0     | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 3.0      | 3.08          | 135             |
| 2    | 1.3       | 2.9            | 79.0     | La <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>                                 | 21.0     | 3.20          | 68              |
| 3    | 1.2       | 0.7            | 99.0     | CaO ·  | 1.0      | 3.18          | 136             |

第 2 表

| <b>添加</b> | 実 施     | 67 J 1 2  | 比較例 4   |         |  |  |  |  |
|-----------|---------|-----------|---------|---------|--|--|--|--|
| 添加物       | CaO     | 1.0重量%    | CaO     | 1.0重量%  |  |  |  |  |
|           | AQF3    | 0.5重量%    |         |         |  |  |  |  |
| 焼 結 時 間   | 密度      | 熱伝導率      | 密度      | 熱伝導率    |  |  |  |  |
| (分)       | (g/cal) | (W/m - k) | (g/cml) | (¥/a-k) |  |  |  |  |
| 1 0       | 2.76    | 2 8       | 2.15    | 1 8     |  |  |  |  |
| 3 0       | 3.05    | 90        | 2.32    | 2 3     |  |  |  |  |
| 6 0       | 3.24    | 110       | 2.62    | 2 6     |  |  |  |  |
| 180       | "       | 1 2 5     | 2.80    | 3 0     |  |  |  |  |
| 3 0 0     | 3 . 2 5 | 138       | 3.15    | 9 1     |  |  |  |  |
| 720       | "       | 165       | 3.24    | 153     |  |  |  |  |

# 特開平2-38368 (フ)

# 第 3 表

|       | AIN粉末        |                |          | 添 加 物  |          | 焼結条件       |            |              |                 | 3点曲げ           | 焼結体の |
|-------|--------------|----------------|----------|--|----------|------------|------------|--------------|-----------------|----------------|------|
|       | 平均粒径<br>(/m) | 破素含有盘<br>(重量%) | 配合量(重量%) | 添加物組成<br>(重量比)   | 配合量(重量%) | 温度<br>(°C) | 時間<br>(hr) | 密度<br>(g/cd) | 然伝導率<br>〈W/m·k〉 | 选度<br>(kg/mil) | 色期   |
| 実施例13 | 1.5          | 0.9            | 94.0     | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :AQF <sub>3</sub> :ZrO <sub>2</sub> -5:0.5:0.5  | 6.0      | 1800       | i          | 3.36         | 201             | 52             | 茶褐色  |
| 14    | "            | "              | "        | CeO,:AQF3:T102=5:0.5:0.5   | "        | "          | "          | 3.34         | 207             | 53             | 黑    |
| 15    | "            | "              | 94.5     | YN: AQF = 5:0.5  | 5.5      | "          | "          | 3.31         | 202             | 42             | クリーム |
| 16    | "            | "              | 95.5     | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaYAQO <sub>4</sub> :AQF <sub>3</sub> =1:3:0.5 | 4.5      | "          | "          | 3.32         | 196             | 43             | ピンク  |
| 17    | "            | "              | 95.0 .   | YF3:AQF3-4:1   | 5.0      | 1850       | 1.6        | 3.26         | 265             | 40             | クリーム |
| 18    | 1.2          | 1.5            | ~        | YF3:AQF3-4:i   | "        | 1550       | "          | 3.27         | 215.            | "              | ~    |
| 19    | 1.5          | 0.9            | 96.5     | Ca3N: AQF3 = 3:0.5   | 3.5      | 1700       | 0.5        | 3.24         | 183             | 41             | 白    |
| 20    | "            | "              | "        | Ca <sub>2</sub> C: AQF <sub>3</sub> -3:0.5                                     | "        | "          | ~          | 3.26         | 182             | 43             | "    |
| 21    | 1.8          | 0.3            | 97.5     | CaO:AQF3:ZrO2: 7-AQ2O3-1:0.5:0.5:0.5   | 2.5      | 1800       | "          | 3.29         | 192             | 49             | 茶褐色  |
| 比較例5  | 1.5          | 0.9            | 95.0     | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 5.0      | 1700       | "          | 3.12         | 142             | 28             | 白    |
| 6     | "            | "              | 99.0     | Ca0  | 1.0      | "          | "          | 3.18         | 129             | 32             | "    |